

石英陶瓷的制备技术及应用进展

欧阳静^{1,3,4}, 彭勇慧^{1,3,4}, 袁波², 王刚², 张祺², 周文韬^{1,3,4}

- 矿物材料及其应用湖南省重点实验室, 湖南长沙 410083;
- 先进耐火材料国家重点实验室, 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司, 河南洛阳 471039;
- 中南大学金属资源开发利用碳减排教育部工程研究中心, 湖南长沙 410083;
- 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南长沙 410083

中图分类号: TD985; TQ174.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)02-0124-11
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.08.001

摘要 石英陶瓷具有热膨胀系数小、热稳定好、介电常数低等优良特性, 是诸多结构材料和功能材料领域的关键产品。基于石英陶瓷材料的性能优势及制备工艺, 详细分析了高纯石英粉体的制备技术、石英陶瓷制备过程中的关键技术, 归纳了提升石英陶瓷各项性能的关键因素及控制原理, 分析了石英陶瓷在航空航天、浮法玻璃、电子、冶金、太阳能多晶硅等国家战略需求领域的应用现状, 并对石英陶瓷未来的发展方向和解决方案进行了展望。

关键词 石英陶瓷; 高纯粉体制备; 制备工艺; 高温烧结; 添加剂

引言

在当今科技高速发展的时代, 石英陶瓷具有特殊性能的功能和结构, 在各个领域有着广阔的应用前景。其不仅保留了熔融石英的较小的热膨胀系数、优异的热震稳定性、良好的电绝缘性能和耐酸性能等优点^[1], 又具有陶瓷的耐侵蚀冲刷性能等特征优势。且不同于其他陶瓷, 石英陶瓷的抗弯强度随温度升高有所提升, 在高温环境下仍能保持较高黏度与热震稳定性, 能够经受复杂环境下多种负荷(热、电、磁、力)的作用, 抗温度激变能力强^[2], 使其在战略关键领域发挥着不可替代的作用, 如航空航天、国防、光电子等。因此, 深入研究石英陶瓷的制备技术及其在战略关键领域的应用性能和影响机制, 将具有重要的理论和实际应用意义。

在石英陶瓷的制备过程中, 不同制备条件和加工技术的综合作用可能会对最终产品的性能产生影响。制备过程中的原料纯度、烧结温度、时间、烧结气氛等因素都可能对陶瓷的致密性、机械性能和电绝缘性能造成影响。深入分析这些因素的作用机制, 可以为优化制备工艺提供指导, 进一步提高石英陶瓷的性能和稳定性。本文从石英陶瓷的制备工艺角度出发, 分析在制备过程中影响石英陶瓷性质的因素及提升应

用性能的关键技术, 归纳其在国防、冶金、新能源等领域的应用, 提出石英陶瓷可行的发展思路, 以期为相关从业人员提供一定的技术参考。

1 石英陶瓷的典型制备技术

石英陶瓷的制备是实现其卓越性能的关键环节, 一直受到材料科学领域的关注。其制备的工艺流程可概括为制备高纯石英粉料、石英陶瓷坯体成型与加工、对坯体进行后续烧结制成最终产品。其中高纯度石英粉体作为石英陶瓷制备的基础原材料, 其生产与加工技术将影响最终产品的质量和性能。石英粉料制备中需要多种物理或化学方法, 获得具有不同晶粒尺寸和纯度的石英粉末, 为后续的成型和烧结过程提供优质原料; 不同的原料配比、成型工艺对石英陶瓷的微观结构和性能产生不同的影响, 引入适量的添加剂、优化烧结工艺等关键技术, 可改善石英陶瓷的晶体结构和微观组织特点, 实现更好的力学性能和稳定性。相关领域从业者可根据应用需求, 针对特定使役场景定制最终石英陶瓷产品。

1.1 高纯石英粉料的关键地位

制备高性能的石英陶瓷的首要条件是降低原料

收稿日期: 2023-11-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(52374292); 先进耐火材料国家重点实验室开放课题(SKLR202208)

作者简介: 欧阳静(1980—), 男, 湖南湘潭人, 博士, 教授, E-mail: jingouyang@csu.edu.cn。

通信作者: 袁波(1983—), 男, 河南洛阳人, 博士, 高级工程师, E-mail: yuanbo@lirrc.com。

中的杂质含量,从而降低陶瓷出现不均匀性与缺陷的概率。因此制备高纯石英粉体是制备陶瓷的关键一步,石英粉体的质量将直接关系到陶瓷的结构、性能和稳定性。粉料特性是影响石英陶瓷性能的关键因素之一,粉体颗粒大小、形状、粒度分布以及化学成分直接影响了陶瓷的理化性能。通过优化原料特性的选择和调控,可以实现石英陶瓷的最佳性能,满足不同应用领域的需求。常见的制备方法(物理方法、化学方法、热法)及对陶瓷性能的影响规律^[9]受到研究者的关注。

石英粉料的纯度直接决定了其晶体结构和性能差异。石英粉料如果混有铁、钠、钾等会形成自由电荷的杂质将降低石英陶瓷产品的电阻,且随着使用温度的升高将增强杂质离子的迁移性,严重影响电绝缘性^[4]。因此石英陶瓷在应用于尖端电子工业及半导体工业时,需要保证石英原料的极高纯度,通常纯度要求在4N5~6N级别(99.995%~99.9999%),杂质含量控制在 $(10\sim 100)\times 10^{-6}$ (0.001%~0.01%)以下^[5]。与此同时,高纯石英粉料具有很低的热膨胀系数,这使其能够承受剧烈的温度变化而不发生破裂。石英粉料中如果存在铝、钙、钠等金属离子,在后续的高温处理过程中易形成热膨胀系数高于石英的矿物相,致使石英陶瓷内部热膨胀系数不匹配,影响其热稳定性,使石英陶瓷更容易发生软化、变形、熔融等现象^[6]。因此,石英陶瓷应用于国防军工行业时,也需保证石英原料的纯度在4N级别以上,金属离子杂质含量低于0.01%。在光伏发电领域中,石英陶瓷常被用于制造具有高的透光率和折射率的窗口、滤波器、光学反射镜等元器件的光伏玻璃以及太阳能多晶硅铸锭用石英陶瓷坩埚^[7]。一般而言,石英粉料纯度越高,石英陶瓷的透光率与折射率越高,粉料中如果存在铁、钛、钙等金属离子杂质及有机类杂质会吸收或散射光线,严重降低石英陶瓷的透光率,同时会降低石英陶瓷的密度从而会影响石英陶瓷的折射率。因此对制备光伏玻璃器件时,应选用99.5%的低铁石英砂,铝离子含量低于0.2%、铁离子含量低于 60×10^{-6} ,太阳能多晶硅用石英陶瓷应选用4N级别以上纯度石英砂,铝离子含量低于 20×10^{-6} 、铁离子含量低于 0.5×10^{-6} ^[8]。可见在石英陶瓷的制备过程中,需要严格控制石英粉料中的各类杂质含量,以保证对应石英陶瓷的性能达到应用要求。因此高纯石英粉料的制备尤为重要。根据杂质与石英颗粒的关系,石英原矿中的杂质可分为粒间矿物、颗粒包裹物、晶中杂质。根据杂质的理化性质进行不同提纯处理。存在于石英颗粒间的粒间矿物、包裹在石英颗粒表面的杂质矿物的颗粒包裹物,如高岭土、云母等杂质矿物,因为这两类杂质与石英颗粒之间是物理上的混合或包覆关系,可以利用不同矿物密度差异进行重选、通过浮选调节粉料与杂质的表面性质差

异分离粒间矿物,针对颗粒包裹物类的杂质,还需通过酸洗以及高压晶格等工艺去除。晶中杂质是指存在于石英晶体内部的杂质原子或离子,包括铝、铁、钛、锰等,可以通过高温加热使杂质原子或离子从晶体中逸出或者利用化学试剂与杂质发生反应生成可溶性化合物除去。此外,针对石英粉料中的铁类杂质可以使用磁选进行分离。针对粉料中的有机杂质,预先对粉料进行300~400℃的高温焙烧可以使其发生炭化或气化反应从而有效去除^[9]。还需通过脱水干燥工艺防止石英粉料结块引入新杂质。杂质去除过程常常结合多种方法以实现最佳效果^[10]。石英砂经过高温煅烧发生了晶体结构转变并通过淬火固化形成了有利于酸洗去除铁类杂质的结构,能有效提高去除铁类杂质的效率。Zhang H等人研究发现石英砂在900℃煅烧4 h后, β -石英的含量高达94.7%。在200℃、酸浸条件下,铁杂质的去除率达到了98.7%,总杂质的去除率达到了88.2%^[11]。Li Y等人预浓缩结合浸出石英,在磁通比为0.068 Ts/m、浆体流速为500 mL/min和浆体质量浓度为40 g/L条件下利用超导高梯度磁选(S-HGMS)对石英进行预浓缩,再通过超声辅助三级无氟酸浸出工艺($4\text{ mol/L HCl} + 2\text{ mol/L H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)去除杂质元素,制备的 SiO_2 纯度达到99.93%^[12]。

此外,石英粉料的颗粒大小、形状和分布都是影响坯体性质和石英陶瓷致密性的重要因素。粉体细颗粒更容易实现陶瓷后续均匀的成型和致密的烧结,从而提高陶瓷的机械性能和致密度,但颗粒粒径过小,比表面积增大,颗粒相互间更易于产生局部团聚,从而导致浆料的黏度较大,会对石英陶瓷性能的稳定性产生影响^[13]。不同形状的粉体颗粒在成型和烧结过程中会因为堆积和排列方式不同影响陶瓷的致密性或者出现晶格缺陷,对石英陶瓷的强度、韧性、电绝缘性能与耐热等性能造成影响。颗粒分布均匀与粉体颗粒的级配比例有着重要关系,颗粒分布均匀能够一定程度减少孔隙和缺陷的产生,提高石英陶瓷的强度和耐用性。还可增加球磨工艺,通过调整球磨时间和球磨介质控制石英陶瓷的晶粒尺寸、取向性和组织结构等特征,以此影响材料的力学性能、热学性能和光学性能等。

1.2 高纯石英粉体制备方法

高纯度石英粉的制备方法多种多样,不同的制备方法具有各自的优缺点,对最终材料的性能和应用产生影响。基于石英陶瓷的产品用途及成本控制需求,所需的石英粉料也有所差异,其制备方法的选择也会不同。磨碎分级法与气流粉碎法都是利用物理方法制备高纯度石英粉体^[14],其优势在于操作简单、能尽可能保持石英粉体内部晶体结构完整性、不引入化学杂质、适用于大规模生产,但存在粒度分布较广、表

面杂质不易完全去除等问题;化学方法制备高纯度石英粉体是通过控制反应条件和添加剂来实现的,其优势在于能有效去除多种类型的杂质、实现颗粒大小和分布的精确控制、可根据市场需求调整产品,但投入成本较大且易引入化学副产物^[15];化学法根据反应条件可细分为水热法、溶胶-凝胶法、气相沉积法、激光剥离法,可根据目标需求选择制备方法。当需要制备

较小量的石英粉末时,水热法是更经济的选择^[16]。如果需要控制石英粉末的形貌和孔隙结构,则溶胶-凝胶法是较好的选择^[4]。如果目标是制备石英薄膜,则气相沉积法、激光剥离法是更好的选择^[17]。高温煅烧法适用于制备高温稳定性要求较高的材料,但能耗较高。表 1 列出了高纯石英粉体常见制备方法的原理及优缺点。

表 1 高纯石英粉体制备方法及其优缺点
Table 1 Preparation methods and advantages/disadvantages of high-purity quartz powder

制备方法	制备原理	优缺点
磨碎分级法	利用机械力将石英块破碎成粉末,再通过分级等方法控制颗粒大小	操作简单、成本较低,适用于要求不高的原料制备
气流粉碎法	选择高纯度的石英粉末作为原料,利用气流设备将颗粒分散并按大小分级来获得高纯度、合适粒径的石英粉体	工艺简单、能获得高度纯净的石英粉体,精确控制石英粉体的粒径,但能耗成本较高
水热法	将硅源和水在高温高压条件下反应生成石英晶体,通过控制硅源浓度、反应条件和添加剂种类来调控石英尺寸和形貌	能制备各种颗粒尺寸和形状的高纯度、低杂质的纳米级石英粉体,具有高度可控性,但制备周期长
溶胶-凝胶法	将硅源化合物溶于溶剂中形成均匀溶胶,引入化学交联剂或凝胶剂使其凝胶化,随后热处理生成高纯晶体石英粉体,可通过控制凝胶成分、酸碱度和添加剂来调控石英粉体的纯度和形貌	制备过程可控性强,可以得到尺寸均匀、有复杂形状需求、纳米级的高纯石英粉体,但制备周期长、产物的特性受条件影响大(如凝胶化时间对石英粉的粒度分布的影响)
气相沉积法	将准备的高纯度的硅源气体(如氯化硅或硅酮等)与氧源气体在高温炉中反应生成 SiO ₂ 的气相中间产物,后沉积在基底或粉末收集器生成高纯度石英粉体	适用于制备纳米级、薄膜形式的高纯度石英粉体,在气相中进行,减少了外部杂质的污染、可控性强,能保证石英后续使用的稳定性,但技术性强且设备复杂
等离子体化学气相沉积法	引入高频电场或微波辐射等能量源将高纯度的硅源化合物气体变成等离子体,随后分解并与基板表面反应生成硅氧化物,沉积在基板上生成高纯石英粉体	避免了固体杂质的污染,且不需要使用溶剂,保证了石英粉体的高纯度、具有良好的颗粒大小和形状控制能力、还可用于薄膜涂层,但能耗成本较高,设备复杂
激光剥离法	使用高功率激光照射在石英块表面,产生等离子体和高能粒子将石英块表面的材料剥离,在空气中凝聚成微小的石英颗粒	高度可控性(激光能量控制)、无需使用化学溶剂或添加剂、通过非接触性的方法,不引入杂质,但激光设备需要高投资且生产周期长
高温煅烧法	将石英矿石或石英砂置于高温电弧熔炼炉熔融后再冷却固化析出石英块,随后磨碎和筛分,获得高纯石英粉体	适用于大规模生产大颗粒的高纯熔融石英粉体,但投入成本高且无法保证制备过程的均匀性

1.3 石英陶瓷的成型工艺

成型工艺是影响石英陶瓷成型和致密性的重要因素之一。采用适当的成型方法可以实现石英陶瓷的坯体成型和精确控制,为后续烧结提供有利条件。石英陶瓷的成型工艺分为注浆成型、注凝成型、热压成型、等静压成型、光固化打印成型等。其中注浆成型和注凝成型是目前在实际生产应用中最为成熟的工艺,可以实现批量化、规模化的生产;热压与等静压成型等制备手段成功实现了石英陶瓷成型与烧结工艺同步进行;随着近年来 3D 打印技术研究在不断深入探索,专门用于陶瓷成型的 3D 打印技术的新型成型工艺也应运而生,3D 打印制备技术无需传统模具,可实现陶瓷产品成型个性化,相较于传统的制造方法,可以制备出高度复杂和精细的结构^[18]。表 2 归纳了石英陶瓷制品的主要成型工艺及优缺点。

1.3.1 注浆成型

普通注浆成型工艺是以石英浆料为原料,利用多孔模具能吸收脱除石英浆料中水分的特性、以及石英颗粒的沉降作用,使石英浆料在多孔模具的表面形成石英陶瓷坯体来实现成型^[19]。振动压力注浆成型工艺引入振动装置,促使石英浆料振动来加速气泡的消除,浆料中颗粒发生重排,达到紧密堆积的效果,从而显著提高坯体密度^[20]。Alok P. S. Chauhan 等人^[21]通过 Moldex3D 注浆成型流动软件进行了实验陶瓷注浆成型的数值模拟研究,抵御收缩的最佳试验参数为保压压力为 6 MPa、流量为 10 L/min、保压时间为 10 s。防止弯曲的最佳试验参数为保压压力为 60 MPa、流量为 30 L/min、保压时间为 20 s。

注浆成型工艺制备石英陶瓷的应用市场广阔且工艺成熟,常用于石英坩埚、石英陶瓷辊等产品的制备。

表 2 石英陶瓷制品主要成型方式及优缺点
Table 2 Main forming methods and advantages/disadvantages of quartz ceramic products

成型工艺	制备技术	制品特征	优缺点
普通注浆成型	将石英浆料注入成型模具中, 依靠浆料的重力来填充模具, 成型压力较低	大小形状、异形形状、复杂形状均合适	优点: 步骤简单实用 缺点: 占地面积大, 生产周期长, 成型精度较低、产量低
振动压力注浆成型	将石英浆料注入成型模具中, 施加振动或压力以辅助浆料在模具内均匀分布	成型大件、厚实制品	优点: 提高了制品的密度和均匀性 缺点: 占地面积大, 生产周期长
注凝成型	引入凝胶体系, 在引发剂和催化剂的共同作用下, 对粉料进行包裹从而原位固化制成坯体	大规格异形厚实制品	优点: 适用于复杂形状净尺寸成型, 结构均匀, 致密性好 缺点: 原料制备困难, 技术要求高, 工期长
热压成型	通过高温使石英粉料变软或部分熔化后, 利用模具施加压力制坯	适合形状较复杂、尺寸精度要求高的中小型产品	优点: 设备简单、操作方便、成型时间短, 产品基本无需后期加工 缺点: 成型压力高, 能耗高, 且烧结收缩率大, 工序复杂
等静压成型	使用液压或机械压力来均匀施加压力, 使石英粉体在室温下紧密结合	形状复杂、细长大尺寸精密制品, 特别适合制备实心或中空管状或筒状坯体	制品组织结构均匀, 致密度合适, 烧结收缩率小, 模具成本低, 生产效率高
光固化打印成型	建模设计陶瓷产品, 随后使用光固化打印机, 通过逐层的方式将陶瓷材料制成实体	具有高度复杂内腔的精密陶瓷部件	优点: 无需传统模具, 集设计和制造为一体, 可实现陶瓷产品成型个性化, 且废材较少 缺点: 打印技术的标准化和规范化还不完善

1.3.2 注凝成型

石英陶瓷的注凝成型工艺研究是 20 世纪 90 年代由美国橡树岭国家实验室 O.O. Omatete 等^[22]发明的, 其将有机化学理论与传统注浆成型工艺相结合, 引入凝胶体系, 将有机单体投入到低黏度、高固相含量的陶瓷浆料中, 在引发剂和催化剂的共同作用下, 使浆料中的有机单体交联聚合成高分子有机物, 对固体粉料进行包裹从而使浓悬浮体原位固化成三维网状结构制成坯体^[23]。较于注浆成型工艺, 注凝成型工艺具有生产周期更短、坯体的密度更稳定、坯体内部更均匀的优势, 并且注凝成型的石英陶瓷坯体的机械强度高, 可以提高机械加工能力直接制备出形状更为复杂的陶瓷产品。

1.3.3 光固化 3D 打印成型

3D 打印成型工艺可以实现石英陶瓷产品复杂结构和定制化设计, 其打印技术近年来备受关注, 其中光固化成型工艺被应用于石英陶瓷的制备^[24]。区别于传统成型工艺, 光固化打印成型易于实现石英陶瓷与其他材料(如金属、聚合物等)的一体化打印, 拓展石英陶瓷的应用领域和产品性能。其制备原理是利用石英粉体与光敏树脂材料混合制成陶瓷浆料或有机物陶瓷前驱体在特定波长光的作用下发生交联聚合反应来实现陶瓷成型的^[25]。一般可以分为数字光处理(Digital light processing, DLP)、立体光固化(Stereolithography, SL)、双光子聚合(Two-photo polymerization, TPP)^[26] 3 种成型工艺。DLP 与 SL 工艺针对陶瓷浆料进行光固化成型操作, 以陶瓷浆料为原料进行光固化成型后, 还需将光敏树脂等有机物脱除, 对成型坯体

进行烧结, 制成最终产品; TPP 工艺是对有机物陶瓷前驱体进行光固化成型操作, 坯体高温热解后就已具备作为最终产品的性能^[27]。值得注意的是, 不同打印面的选择会对石英陶瓷的形貌及收缩率、抗弯强度及热膨胀系数产生影响^[28], 可能导致打印过程中出现裂纹、变形、脱层等缺陷, 影响打印件的性能和寿命。Wang X 等人^[29]发现添加纳米二氧化硅粉末可以降低硅基型芯的表观孔隙率和孔径, 同时可降低印刷层间距, 从而降低表面粗糙度, 提升了抗弯强度与抗蠕变性能。

1.3.4 石英浆料制备及性能控制技术

石英浆料的制备是石英陶瓷传统成型制备过程中不可忽视的关键步骤。制备优良、稳定性高的石英浆料是保障石英陶瓷性能优势的第一步。

在注浆成型工艺过程中, 制备出高固相含量、低黏度的性能良好的石英浆料是关键一步。熔融石英粉是瘠性粉料, 其配制的浆料极易出现黏度高、悬浮性差、触变性强等情况。黏度过高的浆料会不易及时排出气泡, 残留在已成型固化后的坯体中, 而浆料黏度过低可能会导致成型时流动性不足。此外, 浆料中的粗颗粒在成型固化阶段常常因为重力作用发生沉降, 导致陶瓷中存在大量的孔隙或疏松区域, 降低了密度和机械性能^[30]。通过调控石英浆料的水分和 pH 值、选择高纯石英粉料、适当研磨粉料优化颗粒级配、加入分散剂等方式来调控石英浆料的黏度及流变性; 注浆温度及浆料中固相含量对浆料的流变性同样产生影响, 从而影响石英陶瓷致密化, 因此还需要根据注浆温度调整注浆速率; 消除石英浆料中的气泡可

通过增加真空度和搅拌真空除泡时间、选择合适的可透气模具、减缓浆料流速等方式来实现^[31]。图 1 列出了石英浆料性能的影响因素及调控手段。

由于注凝成型工艺引入了凝胶体系,浆料中的作用力比较复杂,因此石英浆料除了需要满足注浆成型工艺对石英浆料的要求,还需要考虑对有机单体、引

发剂、交联剂、分散剂、陶瓷浆料的粒径分布等的选择,保证浆料中的细小颗粒在凝胶体系中较长的时间内不发生团聚^[32]。Wan 等^[33-35]利用低毒性 2-羟乙基甲基丙烯酸酯作为分散剂成功制备了性能稳定的石英陶瓷。分散剂 Daran 821A 可以明显改善水基注凝成型系统中石英浆料的悬浮性^[36]。

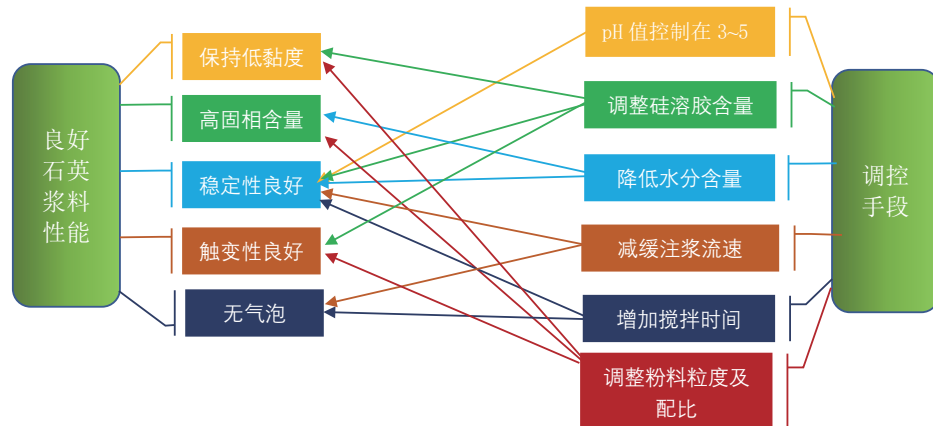


图 1 石英浆料性能及调控方式

Fig. 1 Performance and control methods of quartz slurry

1.4 石英陶瓷的烧结工艺

烧结作为石英陶瓷制备的关键步骤,会直接影响石英陶瓷产品最终的理化性能。由于熔融石英与方石英的热膨胀系数存在较大差距(前者为 $5.6 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 后者为 $194 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)^[37],适量的晶态方石英的析出可以作为石英陶瓷的高温稳定相,但过量的方石英析出会造成熔融石英与方石英界面处的残余应力较高,导致石英陶瓷的强度和热稳定性降低,从一定程度上限制了石英陶瓷在高低温交变温度区域的使用。一般来说,在烧结过程中尽可能保持 SiO_2 的非晶态、实现石英陶瓷的致密化是石英陶瓷烧结的关键目标;烧结制度的建立、烧结方式及烧结参数的选择都会对石英陶瓷产品的性能产生重要影响。当烧结的温度低于

1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时,坯体内部的非晶态的 SiO_2 颗粒还没达到烧结温度临界点,出现少量无定形 SiO_2 ,坯体内部结构不会发生明显变化^[38]。当烧结温度升高至 1 000~1 100 $^{\circ}\text{C}$ 时,无定形态的 SiO_2 扩散到非晶态 SiO_2 颗粒之间形成颈部,使坯体内部结合更加紧密, SiO_2 颗粒的非晶态也能继续保持,石英陶瓷的强度因其内部结合更加紧密而增强。烧结温度从 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 不断升高时,坯体中的非晶态 SiO_2 颗粒开始向晶态方石英转化^[39]。不同温度下烧结的石英陶瓷断面形貌 SEM 如图 2 所示,1 100 $^{\circ}\text{C}$ 、1 150 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的石英陶瓷中出现大量裂纹与孔洞,颗粒之间的黏结较弱,存在大量未烧结的 SiO_2 颗粒;1 200 $^{\circ}\text{C}$ 、1 250 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的石英陶瓷其烧结较为致密,出现了明显液相烧结,无明显微裂纹,出现了大量玻璃相包裹 SiO_2 颗粒连接成一个整体,使陶瓷

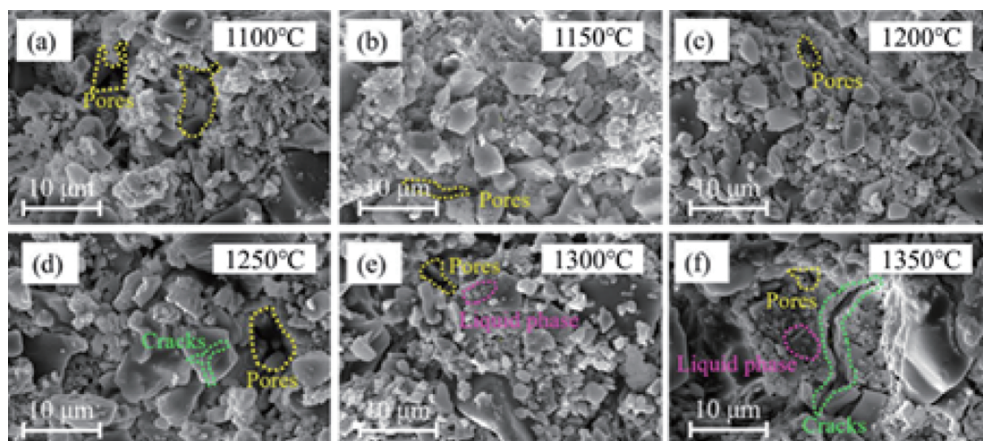


图 2 不同温度下烧结的石英陶瓷断面形貌结构 SEM 图^[40]

Fig. 2 SEM images of the fracture surface morphology of quartz ceramics sintered at different temperatures^[40]

颗粒黏结更加紧密;1300℃以上烧结的石英中出现大量微孔隙及裂纹,推测石英陶瓷坯体出现了大量方石英,热膨胀系数不匹配导致坯体的残余应力升高,结合强度降低。

因此,石英陶瓷的最高烧结温度一般不超过1250℃,在烧结过程中为了尽可能提升熔融石英陶瓷性能强度,还需结合烧结时间制订合理的烧结制度。一般考虑在低温阶段缓慢升温以此来保证坯体中硅溶胶的脱水及有机物的脱除;在高温阶段根据石英的晶态结构转变制订升温制度,并根据产品需求对终烧制度进行调整,此外烧结完成后的降温处理对石英陶瓷产品的影响也不容忽视。快速降温虽然可以避免SiO₂持续析晶现象,但会导致陶瓷产品内部残余应力增强。Junior A D N 团队^[41]研究表明,烧结产品的弹性模量和颗粒界面的断裂能随着石英粉料粒径的减小呈先增大后减少的趋势,因此制订平稳的降温制度,并对石英陶瓷的粉料粒径合理配比,可以提升石英陶瓷的机械性能。与此同时,控制烧结工艺中其他参数如烧结气氛、热压参数、添加剂等也是实现石英陶瓷的致密烧结的关键因素^[42]。目前,石英陶瓷主流的烧结工艺有常压烧结、热压烧结、热等静压烧结和微波烧结等。

1.4.1 烧结工艺及添加剂对石英陶瓷性能因素分析

实现石英陶瓷致密烧结的关键在于固相传质的效果与液相助烧的程度。由于石英粉料为瘠性材料,黏度逊于普通陶瓷,固相传质的效果主要依赖于颗粒黏性流动来实现。液相助烧是通过在石英陶瓷中引入液相在固相表面润湿,产生毛细管吸附力促使颗粒快速重排、液相填充固相颗粒间的微小孔隙、提升石英陶瓷致密度,同时加强固相传质效果^[43]。基于此可采用调整颗粒尺寸比例及烧结制度、使用烧结助剂、添加剂等方式提升石英陶瓷产品性能。

理论上提升石英陶瓷的致密化程度可以通过减小粉体尺寸、增加终烧温度、延长保温时间来实现,但为了避免石英陶瓷的过度析晶,不能一味提高烧结制度,可在固相烧结中使用添加剂、引入液相助烧机制。例如,选用低熔点的氧化物B₂O₃作为添加剂实现与熔融石英无限互溶且不产生B-O-Si新化合物,降低石英陶瓷所需的烧结温度,同时与石英颗粒反应形成稳定的网状结构,减弱石英陶瓷产生表面缺陷的概率,但其直接加入会引入大量化合水,不利于发挥效能,需要通过添加其他物质引入B₂O₃如BN、TiB₂等^[44]。非氧化物添加剂Si₃N₄能够在石英陶瓷烧结过程中被氧化为流动性的非定向的SiO₂来促进石英陶瓷的烧结^[45]、一定程度增加表面层的网络结构强度;ZrO₂可以增强石英陶瓷的机械强度和室温介电损耗^[46],15%

的ZrO₂增强石英陶瓷的弯曲强度和断裂韧性比纯石英陶瓷分别提高了74%和48%。Al₂O₃可以抑制晶界运动速度,防止晶粒生长,增强石英陶瓷的韧性,添加10%的Al₂O₃粉末可以将石英陶瓷的抗弯强度提升至10 MPa^[47]。

1.4.2 石英陶瓷析晶行为及对性能的影响

石英陶瓷的优良性能需要石英在烧结过程中尽可能保持在非晶态状态,一般来说,石英的非晶态结构是硅氧四面体[SiO₄]通过顶点连接成为无序的三维空间网络,而石英晶体中的硅氧四面体[SiO₄]是规则有序排列的。从热力学角度上来说,非晶态属于高能量的状态,向低能量的状态转化是一种必然趋势,即析晶是石英陶瓷在高温烧结制备中的自发反应;从石英陶瓷结构的角度来看,石英陶瓷的原料选用的熔融石英粉体的表面可能保留大量未成晶核的晶坯缺陷,会为石英陶瓷在烧结阶段提供析晶位点。石英陶瓷析晶的主要产物是β-方石英,β-方石英通常在230℃左右开始晶格转变为α-方石英,产生较大的体积变化,致使石英陶瓷产品局部出现裂纹。因此如果没有及时控制β-方石英的析晶,后续的晶格转变会破坏石英陶瓷产品性能。调控石英陶瓷的析晶方式一般可以概括为制订合理的烧结制度、对环境(或气氛)的控制以及添加剂的选择。

烧结制度的建立对析晶的影响详见前文,一般需要控制石英陶瓷的烧结温度在1250℃以内来尽可能减弱其对石英陶瓷的析晶产生的影响。

环境(或气氛)也会对石英陶瓷析晶产生影响。在石英陶瓷烧结过程中硅氧四面体发生重排时,[SiO₄]长链的断裂会同时提供O-Si-O短链与Si-O-Si短链,Si-O-Si短链需要与O结合以满足石英晶化结构,因此制备过程中氧分压对石英陶瓷析晶有一定的影响^[48];环境湿度和热处理气氛会对石英表面基团、化学键产生影响,石英陶瓷的表面缺陷、基团会诱发析晶,当湿度较大或者氧分压较高时,石英陶瓷的析晶现象会有所加剧,选用惰性气氛(如氮气、氩气)可以一定程度上减缓析晶的速度。

抑制析晶还可以采用在石英陶瓷烧结过程中添加少量的添加剂的方式。石英陶瓷析晶的重要诱因是SiO₂颗粒表面存在缺陷,如果在SiO₂颗粒边界处引入能形成连贯、稳定的玻璃网络结构的物质作为添加剂,对SiO₂颗粒表面缺陷的结构进行重建,对石英陶瓷的析晶现象可有一定程度上改善^[49]。表3列出了部分添加剂抑制析晶的机理。

2 石英陶瓷在战略关键领域的应用进展

2.1 国防工业

石英陶瓷具有优良的热防护性能和抗热冲击性

表 3 部分添加剂的选择及抑制析晶机理^[50-53]
Table 3 Selection of some additives and mechanism of inhibiting crystallization^[50-53]

添加剂	抑制析晶作用机理
B ₂ O ₃	B ₂ O ₃ 可以在SiO ₂ 表面覆盖并与硅氧键键合, 修补SiO ₂ 的表面缺陷来抑制析晶
H ₃ BO ₃	5%的H ₃ BO ₃ 在还原性气氛下对石英陶瓷有良好的抑制析晶作用
TiB ₂	TiB ₂ 氧化引入金红石, 有利于提高助烧样品的热稳定性, 同时对抑制析晶也有效果
B ₄ C	B ₄ C在空气气氛烧结过程中氧化引入B ₂ O ₃ 熔体, 包覆在熔融石英表面并键合, 减少其表面缺陷
纳米SnO ₂	1%的纳米SnO ₂ 可有效地抑制石英陶瓷方石英的析出, 降低石英陶瓷在升温过程中的热膨胀率
纳米La ₂ O ₃	纳米La ₂ O ₃ 充当晶核作用, 晶体以纳米La ₂ O ₃ 为中心析出, 改变了石英陶瓷中方石英的成核与长大方式, 从而改变了熔融石英的析晶行为
纳米Y ₂ O ₃	纳米Y ₂ O ₃ 具有极高的表面能, 高温作用下在熔融石英颗粒表面生成Y ₂ SiO ₅ , 对石英陶瓷表面断裂的网络结构起到修补作用从而抑制析晶
纳米ZnO	纳米ZnO具有极高的表面能, 高温作用下在熔融石英颗粒表面生成Zn ₂ SiO ₄ , 对石英陶瓷表面断裂的网络结构起到修补作用从而抑制析晶
纳米Nd ₂ O ₃	石英陶瓷表面缺陷会减少, 石英陶瓷表面玻璃结构的稳定性得到提升

能,同时具备低介电损耗和低介电常数、加工难度不高的特点,使其适用于低马赫3~5飞行速度的导弹的天线罩制备^[54],如美国“爱国者”、俄罗斯的“C-300”等导弹天线罩。但传统的石英陶瓷的抗弯强度相对较低,无法满足现代高马赫数飞行器需求,利用石英纤维增强制备氧化硅基复合材料是目前的研究趋势,纤维量超过37%的Si₃N₄/SiO₂复合材料的抗弯强度提升至175 MPa,但还需要解决易吸水吸潮、强度较低、高温机械性能不稳定、成型制备工艺周期长等问题^[55]。石英陶瓷也可用作航天飞行器的隔热材料^[56],在使用温度2 500 ℃时,将机体损坏速度可以控制在0.025 mm/s左右,延长设备的工作年限。

2.2 浮法玻璃工业

浮法玻璃熔窑的内部环境十分严苛,且需要长期投入使用,石英陶瓷具备较低的导热性、耐高温、热膨胀系数低且原料成本较低,可作为耐火材料与浮法玻璃熔窑,应用在浮法玻璃的生产工艺中,如制造锡槽过渡辊台、鼻区砖等^[57]。在浮法玻璃生产过程中,石英陶瓷制备的过渡辊台可以有效减轻玻璃过冷反应,提高玻璃板的质量^[58]。此外,传统的鼻区砖表面常因为大量碱性粉尘及蒸气随着喷出的火焰不断冲蚀,石英陶瓷鼻区砖的表面与碱性粉尘接触时生成与玻璃成分类似的液相可以及时脱出,延长使用寿命^[59],因此低气孔率、高致密度的石英陶瓷是鼻区砖的最优选材之一。但由于石英陶瓷在高温烧结及使用中环境温度高于1 100 ℃时,一般情况下,熔融石英会出现析晶现象,造成产品内部体积变化,引起结构破坏,影响石英陶瓷产品的强度。为了控制石英陶瓷的析晶情

况,石英陶瓷产品是烧结温度不能过高,产品易出现体积密度低、显气孔率高、构造松散的问题。可通过树脂增强掺杂技术、改进成型烧结工艺、调整石英陶瓷颗粒级配方式等提升石英陶瓷的致密强度。

2.3 电子工业

高纯度的石英陶瓷具有良好的介电性能,如高介电常数、低介电损耗和高击穿强度等。因此石英陶瓷可以被用作介电材料,如电容器、介质滤波器和微波器件等。石英陶瓷因其高击穿电压、低介电常数、热稳定性好等特性,是制备电气绝缘器的理想选材^[60]。石英陶瓷具备高透光率、低折射率和低色散等光学性能优势与耐高温、耐腐蚀和热稳定性等优点,可以用作制备透镜、棱镜、窗口和光纤等光学材料。与此同时,电阻炉加热器炉体和导流加热器等设备对材料的热稳定性、导热性和耐高温性要求较高,石英陶瓷的性能优势使其成为这些元件的理想材料选择^[61]。石英陶瓷原料的纯度决定了石英陶瓷作为电子元器件的性能优势,需选用满足要求的4N级别以上的高纯石英粉料作为原料。此外,由于石英陶瓷导热性差,一定程度上限制了其在部分电子器件中的应用,可以通过添加导热填料或采用特殊的烧结工艺,提高石英陶瓷的导热性。

2.4 冶金工业

石英陶瓷具有强度高、热膨胀系数小、抗热震性能好等优良性能,在钢铁冶金方面取得了广泛的应用,常被用作石英陶瓷浸入式水口、石英陶瓷升液管等^[62]。在钢铁冶金中,浸入式水口用于连续铸造工艺,特别

是连铸板坯。石英陶瓷浸入式水口由于其高温稳定性、低热膨胀系数、耐磨性以及耐钢水冲刷的抗腐蚀能力,成为理想的选材。它能够在高温状态下稳定工作,有助于防止板坯纵裂问题的发生^[63]。在低压铸造中,石英陶瓷升液管常被用来将密封在坩埚内的液态金属导入铸型的导管中。这些升液管需要具备良好的疏水性、热稳定性和抗合金热冲击性能。石英陶瓷升液管能够保持金属液体的流动畅通,防止氧化和吸气,确保铸件质量^[64]。此外,相较于传统的陶瓷涂层辊容易出现炉辊结瘤、氧化、疏松和剥落等问题,石英陶瓷炉底辊具备化学稳定性好、耐高温、热膨胀系数小、耐磨性好的优点,能有效解决炉辊结瘤和氧化等问题,延长使用寿命,提高冶金作业效率。

2.5 太阳能多晶硅

多晶硅铸锭炉是制造多晶硅的重要设备之一。在太阳能多晶硅的生产过程中,硅源材料通常需要通过电炉熔化。石英陶瓷坩埚被广泛用于电炉中,因为其具有出色的高温耐受性和化学稳定性,可以防止硅材料在熔化时受到污染或损害^[65]。石英陶瓷还可以作为晶体生长炉内零件以确保多晶硅生长的质量与稳定性^[66],如加热器、反射器和支撑结构。此外,石英陶瓷的硬度和耐磨性能非常出色,可以实现高精度的切割,可作为晶体切割工具将太阳能多晶硅晶体根据需要切割成薄片来制作太阳能电池板。石英陶瓷在太阳能多晶硅领域的应用主要涉及电炉坩埚、晶体生长炉内零件和切割工具。石英陶瓷高温耐受性、化学稳定性和硬度使其成为太阳能产业中不可或缺的材料,有助于提高生产效率和产品质量。

3 结论与展望

石英陶瓷制备技术在战略关键领域具有重要的地位和广阔的前景。然而,石英陶瓷的研究仍面临一些挑战,石英陶瓷在更高使用温度和高压条件下的稳定性也存在一些挑战。如何在制备过程中突出石英陶瓷的性能优势、满足石英陶瓷在应用环境下的稳定性和耐久性仍是关键问题。随着应用环境的温度和压力的升高,石英陶瓷可能发生相变或晶格缺陷,影响其性能。因此,研究人员需要深入探究石英陶瓷以及不同纯度、不同粒度的石英粉料在不同高温和高压条件下的相变机制和性能变化规律,将其结论反馈到石英陶瓷的整体制备工艺,优化高纯度粉体制备技术、细化粉料的级配比例、改进烧结制度,从而提高石英陶瓷产品的性能稳定性。在制备过程中,如何实现石英陶瓷的大规模生产、降低生产成本也是进一步研究的方向。可以将其与自动化技术、3D打印技术等现代科学技术相结合,推动对石英陶瓷精密加工、批量化生产工艺的深入研究,降低石英陶瓷生产成本,充

分挖掘其应用市场潜力。此外,可以推动石英陶瓷多功能复合材料的开发以实现多种性能的优势叠加。例如,将石英陶瓷与金属基材料复合以实现高温强度、导热性等性能优势的综合作用,拓宽陶瓷基的应用市场。总之,未来的研究将集中在石英陶瓷制备工艺的创新、性能的提升以及应用领域的拓展上,以推动石英陶瓷在现代高科技产业中发挥更大的作用。

参考文献:

- [1] 荆富,王磊. 石英陶瓷的研究及应用进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013(3): 16-20.
JING F, WANG L. Progress in research and application of quartz ceramics[J]. China Non-Metallic Mineral Industry Guide, 2013(3): 16-20.
- [2] J. S. LYONS, T. L. STARR. Strength and toughness of slip-cast fused-silica composites[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 77(6): 1673-1675.
- [3] 贾德龙, 张万益, 陈丛林, 等. 高纯石英全球资源现状与我国发展建议[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 111-117.
JIA D L, ZHANG W Y, CHEN C L, et al. Global resource status of high-purity quartz and development suggestions in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 111-117.
- [4] CHOI J H, LEE W G, SHIM T H, et al. Fumed silica-based ultra-high-purity synthetic quartz powder via sol-gel process for advanced semiconductor process beyond design rule of 3 nm[J]. Nanomaterials, 2023, 13(3): 390.
- [5] VATALIS K I, CHARALAMPIDES G, PLATIAS S, et al. Market developments and industrial innovative applications of high purity quartz refines[J]. Procedia Economics and Finance, 2014, 14: 624-633.
- [6] PAN X, LI S, LI Y, et al. Resource, characteristic, purification and application of quartz: a review[J]. Minerals Engineering, 2022, 183: 107600.
- [7] EL SHERIF M. Silica added value & application in solar cells manufacturing[J]. Journal of the Egyptian Society of Engineers, 2017, 56(1): 37-30.
- [8] 徐雯雯. 高纯石英粉制备工艺研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
XU W W. Study on preparation technology of high purity quartz powder [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [9] ZHANG R, TANG C, NI W, et al. Research status and challenges of high-purity quartz processing technology from a mineralogical perspective in China[J]. Minerals, 2023, 13(12): 1505.
- [10] ZHONG T, YU W, SHEN C, et al. Research on preparation and characterisation of high-purity silica sands by purification of quartz vein ore from dabie mountain[J]. Silicon, 2021: 1-7.
- [11] ZHANG H, GUO S, WU J, et al. Effect of quartz crystal structure transformations on the removal of iron impurities[J]. Hydrometallurgy, 2021, 204: 105715.
- [12] LI Y, LI S, PAN X, et al. Eco-friendly strategy for preparation of high-purity silica from high-silica IOTs using S-HGMS coupling with ultrasound-assisted fluorine-free acid leaching technology[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 339: 117932.
- [13] 袁向东, 吴翠珍, 张联盟. 精细熔融石英陶瓷技术研究及开发应用的新进展[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(6): 154-158.
YUAN X D, WU C Z, ZHANG L M. New progress in research, development and application of fine fused quartz ceramics[J]. Bulletin

- of Ceramics, 2006, 25(6): 154–158.
- [14] 刘泽伟, 邹玄, 赵阳, 等. 某石英砂矿制取高纯石英工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2020(4): 116–120.
LIU Z W, ZOU X, ZHAO Y, et al. Study on the process of producing high purity quartz from a quartz sand mine[J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2020(4): 116–120.
- [15] YANG C, LI S, BAI J, et al. Advanced purification of industrial quartz using calcination pretreatment combined with ultrasound-assisted leaching[J]. Acta Geodynamica et Geomaterialia, 2018: 187–195.
- [16] 张保川, 薛屹, 张进, 等. 以四氯化硅水热法合成高纯微米级石英晶体[J]. 无机盐工业, 2013, 45(2): 33–35.
ZHANG B C, XUE Q, ZHANG J, et al. Synthesis of high purity micron quartz crystals by hydrothermal method of silicon tetrachloride[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(2): 33–35.
- [17] CHEN Z, LIAN Y Y, LIU X, et al. Recent research and development of thick CVD tungsten coatings for fusion application[J]. Tungsten, 2020, 2: 83–93.
- [18] LI H, HU K, LIU Y, et al. Improved mechanical properties of silica ceramic cores prepared by 3D printing and sintering processes[J]. Scripta Materialia, 2021, 194: 113665.
- [19] A. TSETSEKOU, C. AGRAFIOTIS, A. MILIAS. Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(3): 363–373.
- [20] PEREZ J M, RINCON J M, ROMERO M. Effect of moulding pressure on microstructure and technological properties of porcelain stoneware[J]. Ceramics International, 2012, 28(1): 317–325.
- [21] CHAUHAN A S, ANIRUDH B, SATYANARAYANA A, et al. FEA optimization of injection parameters in ceramic core development for investment casting of a gas turbine blade[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 26: 2190–2199.
- [22] OMATETE O O, JAMMY M A, STEHLOW R A. Gelcasting a new ceramic forming process[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1991, 10(70): 1641–1649.
- [23] YOUNG A C, OMATETE O O, JANNEY M A, et al. Gelcasting of alumina[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 74(3): 612–618.
- [24] CHEN Z W, LI Z Y, LI J J, et al. 3D printing of ceramics: a review[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4): 661–87.
- [25] 刘雨, 陈张伟. 陶瓷光固化3D打印技术研究进展[J]. 材料工程, 2019, 48(9): 1–12.
LIU Y, CHEN Z W. Research progress of ceramic photocuring 3D printing technology[J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 48(9): 1–12.
- [26] 顾玥, 王功, 段文艳, 等. 陶瓷光固化成型技术的应用与展望[J]. 硅酸盐学报, 2019, 49(5): 867–877.
GU Y, WANG G, DUAN W Y, et al. Application and prospect of photocuring technology for ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramics, 2019, 49(5): 867–877.
- [27] LI J P, HABIBOVIC P, VAN DEN DOEL M, et al. Bone ingrowth in porous titanium implants produced by 3D fiber deposition[J]. Biomaterials, 2007, 28(18): 2810–2820.
- [28] 陈典典, 鲍明东, 李鑫, 等. 3D打印氧化硅基陶瓷型芯的各向异性研究[J]. 中国陶瓷, 2019, 56(5): 33–39.
CHEN D D, BAO M D, LI X, et al. Anisotropy of 3D printed silica based ceramic core[J]. Chinese Ceramics, 2019, 56(5): 33–39.
- [29] WANG X, ZHOU Y, ZHOU L, et al. Microstructure and properties evolution of silicon-based ceramic cores fabricated by 3D printing with stair-stepping effect control[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(8): 4650–4657.
- [30] XIA L, QIANG L, YAG. Ceramic processed by slip casting via aqueous slurries[J]. Ceramics International, 2008, 34(2): 397–401.
- [31] 侯清麟, 文定, 侯熠徽, 等. 固相含量对熔融石英陶瓷注凝成型的影响[J]. 广州化工, 2016, 44(22): 21–23.
HOU Q L, WEN D, HOU Y H, et al. Effect of solid phase content on injection formation of fused quartz ceramics[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(22): 21–23.
- [32] 侯清麟, 王迎霞, 田靓, 等. 熔融石英陶瓷的注凝成型工艺及影响其性能的因素[J]. 广州化工, 2018, 46(2): 1–2+18.
HOU Q L, WANG Y X, TIAN L, et al. Injection moulding process and factors affecting properties of fused quartz ceramics[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(2): 1–2+18.
- [33] WAN W, HUANG C E, YANG J, et al. Effect of sintering temperature on the properties of fused silica ceramics prepared by gelcasting[J]. Journal of Electronic Materials, 2014, 43(7): 2566–2572.
- [34] WAN W, YANG J, JIN Z, et al. Effect of solid loading on gelcasting of silica ceramics using DMAA[J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 1735–1740.
- [35] WAN W, YANG J, ZENG J, et al. Gelcasting of fused silica glass using a low-toxicity monomer DMAA[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 379: 229–234.
- [36] KANDI K K, PAL S K, RAO C S P. Effect of dispersant on the rheological properties of gelcast fused silica ceramics[C]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016, 149.
- [37] 陈越军, 卜景龙, 崔隼, 等. 添加纳米 Y_2O_3 或纳米 ZnO 对熔融石英陶瓷脱玻性能的影响[J]. 耐火材料, 2019, 53(1): 61–64.
CHEN Y J, BU J L, CUI Y, et al. Effect of addition of nano- Y_2O_3 or nano- ZnO on deglassing properties of fused quartz ceramics[J]. Journal of Refractories, 2019, 53(1): 61–64.
- [38] 王金波. 熔融石英陶瓷的等静压成型及烧结工艺研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
WANG J B. Research on isostatic pressing and sintering process of fused quartz ceramics[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009.
- [39] 闫法强, 陈斐, 沈强, 等. 放电等离子烧结技术制备熔融石英陶瓷[J]. 硅酸盐通报, 2007(2): 362–365+381.
YAN F Q, CHEN F, SHEN Q, et al. Preparation of fused quartz ceramics by discharge plasma sintering[J]. Bulletin of Ceramics, 2007(2): 362–365+381.
- [40] LI H, HU K, LIU Y, et al. Improved mechanical properties of silica ceramic cores prepared by 3D printing and sintering processes[J]. Scripta Materialia, 2021: 113665.
- [41] JUNIOR A D N, HOTZA D, SOLER V C, et al. Effect of quartz particle size on the mechanical behaviour of porcelain tile subjected to different cooling rates[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(6): 1039–1046.
- [42] ZAICHUK A, AMELINA A, KALISHENKO Y, et al. Aspects of development and properties of densely sintered of ultra-high-frequency radio-transparent ceramics of cordierite composition[J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2021, 58(4): 483–494.
- [43] LIANG D, HUANG J, ZHANG H, et al. Influencing factors on the performance of tubular ceramic membrane supports prepared by extrusion[J]. Ceramics International, 2021, 47(8): 10464–10477.
- [44] 鄢文超. 添加剂对熔融石英陶瓷析晶和致密化的影响[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
YAN W C. Effect of additives on crystallization and densification of

- fused quartz ceramics[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
- [45] JIA D C, ZHOU Y, LEI T C. Ambient and elevated temperature mechanical properties of hot-pressed fused silica matrix composite[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(5): 801–808.
- [46] 张磊. 氧化锆增强熔融硅陶瓷的力学和电学性能[J]. 金属功能材料, 2022, 29(3): 41–46.
- ZHANG L. Mechanical and electrical properties of fused silicon ceramics enhanced by zirconia[J]. Metal Functional Materials, 2022, 29(3): 41–46.
- [47] LIANG L. Study on preparation of quartz ceramics toughened with mineralizer[J]. Integrated Ferroelectrics, 2020, 207(1): 197–207.
- [48] XU C M, WANG S W. Roles of oxygen and hydrogen in the amorphization of cristobalite[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(10): 3268–3273.
- [49] 王清涛. 高强度熔融石英陶瓷的制备研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2019.
- WANG Q T. Preparation of high strength fused quartz ceramics[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2019.
- [50] 李友胜, 韩志强, 李楠. 外加剂对熔融石英陶瓷烧结性能的影响[J]. 耐火材料, 2004(5): 334–335+346.
- LI Y S, HAN Z Q, LI N. Effect of admixtures on sintering properties of fused quartz ceramics[J]. Refractory Materials, 2004(5): 334–335+346.
- [51] 谷莹蕾, 李勇, 卜景龙, 等. 纳米级 SnO_2 或 Yb_2O_3 对熔融石英陶瓷析晶性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2019, 50(5): 927–932.
- GU Y L, LI Y, BU J L, et al. Effect of nano-sized SnO_2 or Yb_2O_3 on crystallization performance of fused quartz ceramics[J]. Journal of Intraocular Lenses, 2019, 50(5): 927–932.
- [52] 陈越军, 张璞, 吕东风, 等. 纳米氧化镧对熔融石英陶瓷析晶动力学的影响[J]. 中国陶瓷, 2019, 55(9): 43–48.
- CHEN Y J, ZHANG P, LV D F, et al. Effect of nanocrystalline lanthanum oxide on crystallization kinetics of fused quartz Ceramics[J]. China ceramics, 2019, 55(9): 43–48.
- [53] 谷莹蕾, 卜景龙, 陈越军, 等. 纳米 Nd_2O_3 对熔融石英析晶机制的影响[J]. 耐火材料, 2014, 48(4): 249–253.
- GU Y L, BU J L, CHEN Y J, et al. Effect of nano Nd_2O_3 on crystallization mechanism of fused quartz[J]. Refractory Materials, 2014, 48(4): 249–253.
- [54] 李娜. 利用二氧化硅基空心微珠制备多孔陶瓷天线罩材料及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2016.
- LI N. Study on materials and properties of porous ceramic radome prepared by silica hollow microbeads[D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [55] YANG X, LI B, LI D, et al. Fabrication and oxidation resistance of silicon nitride fiber reinforced silica matrix wave-transparent composites[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(12): 2761–2766.
- [56] 陈虹, 胡利明, 贾光耀, 等. 陶瓷天线罩材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2002(4): 40–44.
- CHEN H, HU L M, JIA G Y, et al. Research progress of ceramic radome materials[J]. Bulletin of Ceramics, 2002(4): 40–44.
- [57] 刘学理. 石英陶瓷在浮法玻璃生产中的应用[J]. 玻璃, 2021, 48(7): 26–30.
- LIU X L. Application of quartz ceramics in the production of float glass[J]. Glass, 2021, 48(7): 26–30.
- [58] 唐福恒, 盛利军, 赵世博. L型吊墙前端采用耐火材料砖砌挡火门是发展趋势[J]. 玻璃, 2014, 41(3): 3–8.
- TANG F H, SHENG L J, ZHAO S B. The use of refractory brick fire door in front of L-type hanging wall is a development trend[J]. Glass, 2014, 41(3): 3–8.
- [59] 赵建国, 袁向东, 崔文亮, 等. 熔融石英陶瓷产品在浮法玻璃热工设备上的应用[J]. 玻璃, 2001(2): 30–33.
- ZHAO J G, YUAN X D, CUI W L, et al. Application of fused quartz ceramic products in float glass thermal equipment[J]. Glass, 2001(2): 30–33.
- [60] 刘得利. 石英陶瓷电器绝缘材料[J]. 佛山陶瓷, 2002(11): 33.
- LIU D L. Quartz ceramic electrical insulation materials[J]. Foshan Ceramics, 2002(11): 33.
- [61] SUZDAL'TSEV E I. Fabrication of high-density quartz ceramics: research and practical aspects. part 3. Sintering of quartz ceramics[J]. Refractories and Industrial Ceramics, 2005, 46(6): 384–390.
- [62] 戴斌煜, 王薇薇, 商景利. 低压铸造陶瓷升液管材料抗热震性研究[J]. 铸造技术, 2008, 29(12): 1677–1680.
- DAI B Y, WANG W W, SHANG J L. Thermal shock resistance of ceramic riser materials for low pressure casting[J]. Foundry Technology, 2008, 29(12): 1677–1680.
- [63] 刘孝福, 姜延春, 齐笑冰, 等. 低压铸造技术在铜合金和黑色金属领域的发展和应用[J]. 铸造, 2006(6): 585–588.
- LIU X F, LOU Y C, QI X B, et al. Development and application of low pressure casting technology in copper alloys and ferrous metals[J]. Foundry, 2006(6): 585–588.
- [64] 米国发, 赵恒涛. 低压铸造升液管的研究与应用[J]. 航天制造技术, 2007(4): 56–59.
- MI G F, ZHAO H T. Research and application of low pressure casting riser[J]. Aerospace Manufacturing Technology, 2007(4): 56–59.
- [65] 张晓艳. 熔融石英坩埚的制备及其析晶行为研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
- ZHANG X Y. Study on preparation and crystallization behavior of fused quartz crucible[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [66] 贾建广. 多晶硅铸锭用高纯表面处理石英陶瓷坩埚[Z]. 新余: 江西中材太阳能新材料有限公司, 2018–03–25.
- JIA J G. High purity surface treatment quartz ceramic crucible for polysilicon ingot casting [Z]. Jiangxi Province, Jiangxi Sinocai Solar New Materials Co. LTD, 2018–03–25.

Preparation Technology and Affecting Factors for Properties of Quartz Ceramics

OUYANG Jing^{1,3,4}, PENG Yonghui^{1,3,4}, YUAN Bo², WANG Gang², ZHANG Qi², ZHOU Wentao^{1,3,4}

1. Key Laboratory of Mineral Materials and Their Applications of Hunan Province, Changsha 410083, Hunan, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Refractories, Luoyang, 471039, Henan, China;

3. Engineering Research Center for Carbon Emission Reduction and Development of Metal Resources, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;

4. Department of Inorganic Materials, School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China

Abstract: Quartz ceramics possess excellent properties such as low thermal expansion coefficient, good thermal stability, and low dielectric constant, making them key products in many structural and functional material fields. Based on the performance advantages and preparation process of quartz ceramic materials, this paper analyzes in detail the preparation technology of high-purity quartz powder and the key technologies in the preparation process of quartz ceramics. It summarizes the key factors and control principles for improving the performance of quartz ceramics and analyzes the application status of quartz ceramics in national strategic demand fields such as aerospace, float glass, electronics, metallurgy, and solar polysilicon. Aiming at the current status, development prospects, and existing problems of quartz ceramics application, corresponding research and design and development methods are proposed, and the future development direction and solutions of quartz ceramics are prospected.

Keywords: quartz ceramics; high-purity powder preparation; preparation process; high-temperature sintering; additives

引用格式: 欧阳静, 彭勇慧, 袁波, 王刚, 张祺, 周文韬. 石英陶瓷的制备技术及应用进展[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(2): 124-134.

OUYANG Jing, PENG Yonghui, YUAN Bo, WANG Gang, ZHANG Qi, ZHOU Wentao. Preparation technology and affecting factors for properties of quartz ceramics[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(2): 124-134.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn